

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
25 mai 2001 (25.05.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 01/36331 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C01F 17/00,
A61K 7/42, C08K 3/22, B01J 13/00

CHING, Jean-Yves [FR/FR]; 15, rue Suzanne, F-95600
Eaubonne (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/03199

(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; 25, quai Paul Doumer,
F-92400 Courbevoie (FR).

(22) Date de dépôt international:
17 novembre 2000 (17.11.2000)

(81) États désignés (*national*): BR, CA, CN, JP, KR, MX, NO,
RU, US.

(25) Langue de dépôt: français

(84) États désignés (*régional*): brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, TR).

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/14576 19 novembre 1999 (19.11.1999) FR

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reques.

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): RHO-
DIA TERRES RARES [FR/FR]; Z.I. 26, rue Chef de Baie,
F-17041 La Rochelle Cedex (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*): CHANE-

(54) Title: COLLOIDAL DISPERSION OF A CERIUM COMPOUND AND CONTAINING CERIUM III, PREPARATION
METHOD AND USE

(54) Titre: DISPERSION COLLOIDALE D'UN COMPOSE DE CERIUM ET CONTENANT DU CERIUM III, PROCEDE DE
PREPARATION ET UTILISATION

(57) Abstract: The invention concerns a colloidal dispersion of a cerium compound containing cerium III. Said dispersion is characterized in that it has a cerium oxide concentration of at least 50 g/l, a proportion of cerium III relative to the total cerium of at least 0.5 %, a conductivity of more than 5 mS/cm, a pH ranging between 4 and 8 and it consists of particles having a mean diameter of more than 15 nm. It is obtained by a method which consists in: reacting at least a cerium III salt with a base in the presence of an acid in an amount such that the H⁺/Ce ratio is more than 1; then re-dispersing in water the precipitate derived from the preceding reaction. Said dispersions can be used in catalysis, lubrication, in ceramics, for making luminophore compounds or polymer films, in cosmetics and as anticorrosive agents.

(57) Abrégé: L'invention concerne une dispersion colloïdale d'un composé de cérium contenant du cérium III. Cette dispersion est caractérisée en ce qu'elle présente une concentration en oxyde de cérium d'au moins 50g/l, un taux de cérium III par rapport au cérium total d'au moins 0,5%, une conductibilité d'au plus 5Ms/cm, un pH compris entre 4 et 8 et en ce qu'elle est constituée de particules présentant un diamètre moyen d'au plus 15nm. Elle est obtenue par un procédé dans lequel on fait réagir au moins un sel de cérium III avec une base et en présence d'un acide en quantité telle que le rapport H⁺/Ce soit supérieur à 1, puis on redisperse dans l'eau le précipité issu de la réaction précédente. Les dispersions de ce type peuvent être utilisées en catalyse, en lubrification, dans les céramiques, dans la fabrication de composés luminophores ou de films de polymères, dans la cosmétique et en tant qu'agents d'anticorrosion.

WO 01/36331 A1

DISPERSION COLLOÏDALE D'UN COMPOSE DE CERIUM ET
CONTENANT DU CERIUM III, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION

RHODIA TERRES RARES

La présente invention concerne une dispersion colloïdale d'un composé de cérium contenant du cérium III.

Les sols de cérium, tout particulièrement les sols de cérium tétravalent, sont bien connus. Ils présentent un grand intérêt, par exemple pour des applications en cosmétique ou dans le domaine des luminophores. Cependant, dans ces applications, on a besoin de sols qui sont relativement concentrés, stables et purs. Or, les procédés de préparation de tels sols sont complexes; ils nécessitent notamment la mise en œuvre de résines échangeuses d'ions. Il serait intéressant de disposer d'une voie d'accès plus facile à de tels sols.

L'objet de l'invention est de résoudre cette difficulté et donc de permettre d'obtenir des sols purs et suffisamment concentrés selon une voie plus simple.

Dans ce but, l'invention concerne une dispersion colloïdale d'un composé de cérium, caractérisée en ce qu'elle présente une concentration en oxyde de cérium d'au moins 50g/l, un taux de cérium III par rapport au cérium total d'au moins 0,5%, une conductivité d'au plus 5mS/cm, un pH compris entre 4 et 8 et en ce qu'elle est constituée de particules présentant un diamètre moyen d'au plus 15nm.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'une telle dispersion colloïdale qui est caractérisé en ce qu'on fait réagir au moins un sel de cérium III avec une base et en présence d'un acide en quantité telle que le rapport H^+/Ce soit supérieur à 1, puis on redisperse dans l'eau le précipité issu de la réaction précédente.

Le procédé de l'invention n'est pas complexe puisqu'il comporte essentiellement une réaction d'un sel et d'une base qui peut se faire en mettant en œuvre un appareillage simple. Il part d'un composé de cérium III, cérium III que l'on retrouve en partie dans la dispersion de l'invention, et cette dispersion présente les caractéristiques de pureté recherchées.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

Pour la suite de la description, l'expression dispersion colloïdale ou sol d'un composé de cérium désigne tout système constitué de fines particules solides de dimensions colloïdales à base d'oxyde et/ou d'oxyde hydraté (hydroxyde) d cérium, n suspension dans une phase liquide aqueuse, lesdites particules pouvant en outre,

éventuellement, contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des nitrates, des acétates, des citrates ou des ammoniums. On notera que dans de telles dispersions, le cérium peut se trouver soit totalement sous la forme de colloïdes, soit simultanément sous la forme d'ions et sous la forme de colloïdes.

Selon une première caractéristique, la dispersion de l'invention présente une concentration d'au moins 50g/l. Elle peut être plus particulièrement d'au moins 100g/l et encore plus particulièrement d'au moins 150g/l. Cette concentration est exprimée en concentration équivalente en oxyde de cérium CeO_2 . Elle est déterminée après séchage et calcination sous air d'un volume donné de dispersion.

La seconde caractéristique de la dispersion est son taux de cérium III. Ce taux est d'au moins 0,5%. Ce taux peut être plus particulièrement d'au moins 1% et encore plus particulièrement d'au moins 1,5%. Généralement, il est d'au plus 50%. Il peut être notamment d'au plus 10%. Il est exprimé par le rapport atomique CeIII/Ce total . La dispersion comprend en outre du cérium sous forme cérium IV.

Une troisième caractéristique de la dispersion de l'invention est sa pureté. Cette pureté est mesurée par la conductivité de la dispersion. Cette conductivité est d'au plus 5mS/cm. Elle peut être inférieure à cette valeur et ainsi être, de préférence, d'au plus 2mS/cm et plus particulièrement d'au plus 1mS/cm. Encore plus particulièrement, elle peut être inférieure à 0,3mS/cm.

Les dispersions de l'invention peuvent présenter en outre un pH élevé, par exemple compris entre 4 et 8. Ces valeurs de pH, voisines de la neutralité, permettent des applications intéressantes des dispersions de l'invention.

Les particules colloïdales qui constituent les sols de l'invention sont fines. Ainsi, elles peuvent présenter un diamètre moyen qui est d'au plus 15nm et qui peut être compris notamment entre 2nm et 15nm, plus particulièrement entre 2nm et 6nm. Ce diamètre est déterminé par comptage photométrique à partir d'une analyse par METHR (Microscopie Electronique par Transmission à Haute Résolution).

Selon une variante préférée, les dispersions de l'invention sont particulièrement pures en anions nitrates. Plus précisément, la teneur en anions nitrates des dispersions, mesurée par la teneur en anions nitrates en poids des particules colloïdales est inférieure à 80ppm.

Enfin, les dispersions selon l'invention peuvent être des dispersions aqueuses, la phase continue étant l'eau, ou des dispersions dans une phase continue qui peut être constituée par un mélange eau/solvant miscible à l'eau ou encore des dispersions dans un solvant organique.

Le solvant organique peut être tout particulièrement un solvant miscible à l'eau. On peut citer, par exemple, les alcools comme le méthanol ou l'éthanol, les glycols

comme l'éthylène glycol, les dérivés acétates des glycols comme le monoacétate d'éthylène glycol, les éthers de glycols, les polyols ou les cétones.

Le procédé de préparation des dispersions de l'invention va maintenant être décrit.

Ce procédé comprend une première étape dans laquelle on fait réagir avec une base un sel de cérium III en présence d'un acide.

Comme base, on peut utiliser notamment les produits du type hydroxyde. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux et l'ammoniaque. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. Toutefois, les amines et l'ammoniaque peuvent être préférés dans la mesure où ils diminuent les risques de pollution par les cations alcalins ou alcalino terreux.

Comme sels de cérium III, on peut utiliser plus particulièrement l'acétate, le chlorure ou le nitrate de cérium III ainsi que des mélanges de ces sels comme des mixtes acétate/chlorure.

Selon une caractéristique spécifique du procédé de l'invention, la réaction du sel de cérium avec la base se fait en présence d'un acide.

Comme acides susceptibles d'être utilisés, on peut mentionner les acides minéraux et/ou organiques et plus particulièrement ceux correspondant aux sels de cérium III utilisés dans la réaction. On peut ainsi citer notamment l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique.

La quantité d'acide présent ou mis en œuvre lors de la réaction est telle que le rapport molaire H^+/Ce soit supérieur à 1, de préférence supérieur à 1,5 et plus particulièrement d'au moins 2. Cette quantité est la quantité d'acide présente au moment où débute la réaction avec la base.

La réaction de la base avec le sel de cérium peut se faire en continu, on entend par là une addition simultanée des réactifs dans le milieu réactionnel. Cette réaction peut se faire sous air ou dans une atmosphère d'air et d'azote ou encore sous azote.

Le pH du milieu réactionnel est habituellement compris entre 7,5 et 9,5.

On obtient à l'issue de la réaction précitée un précipité. Ce précipité peut être séparé du milieu liquide par tout procédé connu par exemple par centrifugation. Le précipité ainsi obtenu peut ensuite être remis en suspension dans l'eau de manière à donner la dispersion de l'invention.

Avantageusement, le précipité issu de la réaction peut être lavé. Ce lavage peut se faire en remettant dans l'eau le précipité puis, après agitation, en séparant le solide du milieu liquide par centrifugation par exemple. Cette opération peut être répétée plusieurs fois si nécessaire.

Selon une variante de l'invention, la dispersion obtenue après remise en suspension dans l'eau peut être purifiée par ultrafiltration.

Si nécessaire, la dispersion peut être en outre concentrée par ultrafiltration par exempl .

Le lavage et l'ultrafiltration peuvent se faire sous air ou dans une atmosphère d'air et d'azote ou encore sous azote. L'atmosphère sous laquelle se déroulent ces opérations joue un rôle dans la transformation du cérium III en cérium IV.

Dans le cas d'une dispersion partiellement ou totalement en milieu solvant différent de l'eau, cette dispersion peut être préparée à partir de la dispersion aqueuse par addition du solvant organique à la dispersion aqueuse puis distillation pour éliminer l'eau ou traitement par une membrane d'ultra-filtration pour l'élimination progressive de l'eau.

Les dispersions de l'invention peuvent être utilisées dans de nombreuses applications. On peut citer la catalyse notamment pour post combustion automobile, dans ce cas les dispersion sont utilisées dans la préparation de catalyseurs. Les dispersions peuvent aussi être employées pour la lubrification, dans les céramiques, la fabrication de composés luminophores. Les dispersions peuvent aussi être mises en œuvre pour leurs propriétés anti-UV par exemple dans la préparation de films d polymères (du type acrylique ou polycarbonate par exemple) ou de compositions cosmétiques notamment dans la préparation de crèmes anti-UV. Elles peuvent être utilisées enfin sur un substrat en tant qu'agents d'anticorrosion.

Des exemples vont maintenant être donnés. Dans ces exemples, la conductivité est mesurée à l'aide d'un conductimètre de type CDM 83 (Radiometer Copenhagen) et de sa cellule de mesure de type CDC 304.

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation d'une dispersion de cérium à partir d'un mélange d'acétate et de chlorure de cérium et d'acide chlorhydrique.

On additionne dans un bécher 334 g d'acétate de cérium (III) à 49,29% en oxyde CeO_2 (Soit 0,957 mole de Ce) et 89,9 g de CeCl_3 à 45,90% en CeO_2 (soit 0,24 mole d Ce), puis 357 g d'acide chlorhydrique concentré à 36% (soit 3,52 mole d'HCl) préalablement dilué par addition de 500 ml d'eau déminéralisée. On met sous agitation. On complète ensuite à 2000ml par de l'eau déminéralisée. L'ensemble est mis sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution limpide à l'œil. Le mélange obtenu présente alors une concentration d'environ 0,6 M en Ce et un rapport (H/Ce) molaire de 2,9.

La précipitation du solide est réalisée dans un montage en continu comprenant:

- un réacteur d'un litre équipé d'un agitateur à pales, réglé à 400 t/mn avec un pied de cuv initial d'eau de 0,5 l et d'une électrode asservie à une pompe régulatrice de pH dont la consigne est fixée à un pH de 8,7;

- deux flacons d'alimentation contenant d'une part, la solution de sels de cérium précédemment décrite et d'autre part, une solution d'ammoniaque 10 N.

Le débit de la solution d'acétate de cérium est fixée à environ 500 ml/mn et le débit d'ammoniaque est asservie à la régulation de pH. Ainsi, 2000 ml du mélange de sels de cérium et 600 ml d'ammoniaque 10 N ont été additionnés en 243 mn.

Le rendement de précipitation en Ce est déterminé de l'ordre de 91%.

Le précipité est séparé des eaux mères par centrifugation à 4500 tr/mn durant 10 mn. Sur une aliquote, par calcination à 1000°C, on détermine un pourcentage de 27,7% en oxyde CeO_2 .

Le précipité est dispersée par addition d'eau déminéralisée pour obtenir une dispersion à 0,25M en Ce. On met sous agitation 15 mn. On centrifuge de nouveau. Deux opérations successives sont ainsi réalisées.

100 ml de la dispersion à 0,25 M en Ce sont dilués à 300 ml par de l'eau déminéralisée. Par ultrafiltration sur des membranes 3 KD, on concentre jusqu'à 100 ml. Trois ultrafiltrations sont ainsi réalisées. Une concentration supplémentaire est alors réalisée par ultrafiltration jusqu'à 34 ml lors de cette dernière ultrafiltration.

Par évaporation et calcination à 1000°C d'une aliquote bien déterminée de la dispersion obtenue, on mesure une concentration en CeO_2 de la dispersion final obtenue de 60g/l.

La dispersion colloïdale présente un aspect limpide. Le pH de la dispersion est de 5. La teneur en NO_3 est inférieure à 80ppm. Le rapport CeIII/Ce total est de 1,8% (mesuré par méthode chimique) et la conductivité de la dispersion est de 0,7mS/cm.

EXEMPLE 2

Cet exemple concerne la préparation d'une dispersion de cérium à partir d'acétate de cérium et d'acide acétique.

On additionne dans un bécher 416,5 g d'acétate de cérium (III) à 49,29% en oxyde CeO_2 (soit 1,19 mole de Ce), puis 144 g d'acide acétique concentré (soit 2,4 mole de CH_3COOH) préalablement dilué par addition de 100 ml d'eau déminéralisée. On met sous agitation. On complète ensuite à 2400ml par de l'eau déminéralisée. L'ensemble est mis sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution limpide à l'œil. Le mélange obtenu présente alors une concentration d'environ 0,5M en Ce et un rapport (H/Ce) molaire de 2.

La précipitation du solide est réalisée dans le montage en continu décrit à l'exemple 1.

Ainsi, 2400 ml de la solution d'acétate de cérium et 2120 ml d'ammoniaque 3 N ont été additionnés en 270 mn.

Le rendement de précipitation en cérium est déterminé de l'ordre de 95,7%.

Le précipité est séparé des eaux mères par centrifugation à 4500 t/mn durant 10 mn. Sur une aliquote, par calcination à 1000°C, on détermine un pourcentage en CeO_2 du précipité de 23,4% en oxyde CeO_2 .

Le précipité est dispersée par addition d'eau déminéralisée pour obtenir une dispersion à 0,25M en Ce. On met sous agitation 15 mn. On centrifuge de nouveau. Deux opérations successives sont ainsi réalisées.

100 ml de la dispersion à 0,25 M en Ce sont dilués à 300 ml par de l'eau déminéralisée et laissés sous agitation une nuit sous atmosphère d'air. Par ultrafiltration sur des membranes 3 KD, on concentre jusqu'à 100 ml. Trois ultrafiltrations sont ainsi réalisées. Une concentration supplémentaire est alors réalisée par ultrafiltration jusqu'à 50 ml lors de cette dernière ultrafiltration.

Par évaporation et calcination à 1000°C d'une aliquote bien déterminée de la dispersion obtenue, on mesure une concentration en CeO_2 de la dispersion finale obtenue de 57g/l.

La dispersion colloïdale présente un aspect limpide. Le pH de la dispersion est de 4,7.

La teneur en NO_3 est inférieure à 80 ppm. Le rapport CeIII/Ce total est de 1,9% et la conductivité de la dispersion est de 0,9mS/cm. La taille des colloïdes est de 3nm.

EXEMPLE 3

Cet exemple illustre les propriétés anti-UV d'une dispersion de l'invention. On procède par mesures de transmission directe en fonction de la longueur d'onde.

Ces mesures de transmission sont réalisées sur un spectro-photomètre UV-Visibl Perkin Elmer λ 900, équipée d'une cellule dont les parois sont en quartz et l'épaisseur de l'échantillon est de 2 mm. Les valeurs de transmission directe sont déterminées en mesurant l'intensité transmise, par rapport à une référence (mesures sur cuve sans dispersion colloïdale).

Une aliquote de la dispersion colloïdale est diluée par de l'eau déminéralisée jusqu'à obtenir une concentration finale de 3% massique en CeO_2 .

La courbe de transmission obtenue est caractérisée par les valeurs suivantes :

A 400 nm, 10 % de transmission

A 418 nm, 50% de transmission

A 455 nm, 80% de transmission.

REVENDECATIONS

- 1- Dispersion colloïdale d'un composé de cérium, caractérisée en ce qu'elle présente une concentration en oxyde de cérium d'au moins 50g/l, un taux de cérium III par rapport au cérium total d'au moins 0,5%, une conductivité d'au plus 5mS/cm, un pH compris entre 4 et 8 et en ce qu'elle est constituée de particules présentant un diamètre moyen d'au plus 15nm.
- 2- Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente une concentration d'au moins 100g/l.
- 3- Dispersion selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle présente un taux de cérium III d'au moins 1%.
- 4- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en anion nitrates inférieure à 80ppm.
- 5- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une conductivité d'au plus 2mS/cm, plus particulièrement d'au plus 1mS/cm.
- 6- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase continue est l'eau.
- 7- Dispersion selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la phase continue est constituée par un mélange eau/solvant miscible à l'eau ou par un solvant organique.
- 8- Procédé de préparation d'une dispersion colloïdale selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on fait réagir au moins un sel de cérium III avec une base et en présence d'un acide en quantité telle que le rapport molaire H^+/Ce soit supérieur à 1, puis on redisperse dans l'eau le précipité issu de la réaction précédente.
- 9- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'après la redispersion dans l'eau du précipité, on purifie par ultrafiltration la dispersion obtenue.
- 10- Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le sel de cérium III est un acétate ou un chlorure.

11- Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que l'acide précité est l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique.

12- Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction en continu.

13- Procédé, pour la préparation d'une dispersion colloïdale dont la phase continue est constituée par un mélange eau/solvant miscible à l'eau ou par un solvant organique, caractérisé en ce qu'on ajoute le solvant organique à la dispersion aqueuse obtenue par le procédé selon l'une des revendications 8 à 12 puis on distille pour éliminer l'eau, ou on traite la dispersion par une membrane d'ultra-filtration pour l'élimination progressive de l'eau.

14- Utilisation d'une dispersion du type selon l'une des revendications 1 à 7 ou du type obtenu par le procédé selon l'une des revendications 8 à 13, sur un substrat comme agent anticorrosion, dans la préparation de films de polymères, dans une composition cosmétique, en catalyse notamment pour post combustion automobile, en lubrification ou dans les céramiques.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/03199

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01F17/00 A61K7/42 C08K3/22 B01J13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01F A61K C08K B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 700 870 A (RHONE POULENC CHIMIE) 13 March 1996 (1996-03-13) the whole document	1-7
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198929 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1989-210859 XP002141694 & JP 01 148710 A (TAKI CHEMICAL KK), 12 June 1989 (1989-06-12) abstract	8
A	US 4 800 072 A (GRADEFF PETER S ET AL) 24 January 1989 (1989-01-24) the whole document	1
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 March 2001

Date of mailing of the international search report

15/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Zalm, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/03199

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 79 00248 A (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK) 17 May 1979 (1979-05-17) the whole document	8
A	EP 0 822 164 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 4 February 1998 (1998-02-04)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/03199

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0700870 A	13-03-1996	FR 2724331 A	15-03-1996
		AT 181899 T	15-07-1999
		AU 699184 B	26-11-1998
		AU 3047095 A	28-03-1996
		CA 2158125 A	13-03-1996
		CN 1129671 A	28-08-1996
		DE 69510623 D	12-08-1999
		DE 69510623 T	02-03-2000
		ES 2135020 T	16-10-1999
		JP 2908733 B	21-06-1999
		JP 8091834 A	09-04-1996
		US 5922330 A	13-07-1999
JP 1148710 A	12-06-1989	JP 6002582 B	12-01-1994
US 4800072 A	24-01-1989	AU 2839489 A	20-07-1989
		BR 8900143 A	12-09-1989
		EP 0324665 A	19-07-1989
		JP 1219015 A	01-09-1989
WO 7900248 A	17-05-1979	GB 1603794 A	25-11-1981
		DE 2857146 T	04-12-1980
		FR 2416867 A	07-09-1979
		IT 1160900 B	11-03-1987
		JP 54500021 T	06-09-1979
		NL 7810884 A	03-05-1979
		SE 422782 B	29-03-1982
		SE 7905691 A	28-06-1979
		US 4231893 A	04-11-1980
		CA 1118301 A	16-02-1982
		DE 2857147 T	26-03-1987
		FR 2416743 A	07-09-1979
		WO 7900247 A	17-05-1979
		GB 2023453 A,B	03-01-1980
		GB 2087632 A,B	26-05-1982
		GB 2087250 A,B	26-05-1982
		IT 1160899 B	11-03-1987
		JP 2004677 B	30-01-1990
		JP 54500020 T	06-09-1979
		NL 7810883 A	03-05-1979
		SE 431233 B	23-01-1984
		SE 8201621 A	15-03-1982
		US 4427721 A	24-01-1984
		US 4297246 A	27-10-1981
EP 0822164 A	04-02-1998	DE 69703957 D	01-03-2001
		EP 0947469 A	06-10-1999
		JP 10095614 A	14-04-1998
		US 5962343 A	05-10-1999
		JP 10094955 A	14-04-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. e internationale No

PCT/FR 00/03199

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C01F17/00 A61K7/42 C08K3/22 B01J13/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou a la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01F A61K C08K B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 700 870 A (RHONE POULENC CHIMIE) 13 mars 1996 (1996-03-13) le document en entier	1-7
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198929 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1989-210859 XP002141694 & JP 01 148710 A (TAKI CHEMICAL KK), 12 juin 1989 (1989-06-12) abrégé	8
A	US 4 800 072 A (GRADEFF PETER S ET AL) 24 janvier 1989 (1989-01-24) le document en entier	1

-/-

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 mars 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/03/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zalm, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Des le internationale No
PCT/FR 00/03199

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 79 00248 A (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK) 17 mai 1979 (1979-05-17) le document en entier	8
A	EP 0 822 164 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 4 février 1998 (1998-02-04)	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der le Internationale No

PCT/FR 00/03199

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0700870 A	13-03-1996	FR 2724331 A	15-03-1996
		AT 181899 T	15-07-1999
		AU 699184 B	26-11-1998
		AU 3047095 A	28-03-1996
		CA 2158125 A	13-03-1996
		CN 1129671 A	28-08-1996
		DE 69510623 D	12-08-1999
		DE 69510623 T	02-03-2000
		ES 2135020 T	16-10-1999
		JP 2908733 B	21-06-1999
		JP 8091834 A	09-04-1996
		US 5922330 A	13-07-1999
JP 1148710 A	12-06-1989	JP 6002582 B	12-01-1994
US 4800072 A	24-01-1989	AU 2839489 A	20-07-1989
		BR 8900143 A	12-09-1989
		EP 0324665 A	19-07-1989
		JP 1219015 A	01-09-1989
WO 7900248 A	17-05-1979	GB 1603794 A	25-11-1981
		DE 2857146 T	04-12-1980
		FR 2416867 A	07-09-1979
		IT 1160900 B	11-03-1987
		JP 54500021 T	06-09-1979
		NL 7810884 A	03-05-1979
		SE 422782 B	29-03-1982
		SE 7905691 A	28-06-1979
		US 4231893 A	04-11-1980
		CA 1118301 A	16-02-1982
		DE 2857147 T	26-03-1987
		FR 2416743 A	07-09-1979
		WO 7900247 A	17-05-1979
		GB 2023453 A,B	03-01-1980
		GB 2087632 A,B	26-05-1982
		GB 2087250 A,B	26-05-1982
		IT 1160899 B	11-03-1987
		JP 2004677 B	30-01-1990
		JP 54500020 T	06-09-1979
		NL 7810883 A	03-05-1979
		SE 431233 B	23-01-1984
		SE 8201621 A	15-03-1982
		US 4427721 A	24-01-1984
		US 4297246 A	27-10-1981
EP 0822164 A	04-02-1998	DE 69703957 D	01-03-2001
		EP 0947469 A	06-10-1999
		JP 10095614 A	14-04-1998
		US 5962343 A	05-10-1999
		JP 10094955 A	14-04-1998